

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

CORRECTION OF X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

Patent Number: JP60061649
Publication date: 1985-04-09
Inventor(s): MATSUURA NAOKI
Applicant(s): RIGAKU DENKI KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP60061649
Application Number: JP19830169349 19830916
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N23/223
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To compensate for variations in the absorptivity when X-ray fluorescence passes through the atmospheric air by providing temperature, atmospheric pressure and relative humidity detectors near a sample to correct the intensity of the X-ray fluorescence by outputs from these detectors.

CONSTITUTION: A sample 2 is irradiated with the primary X-ray from an X-ray tube 1 as shown by the arrow (x) and the X-ray fluorescence generated from the sample 2 is made incident on a proportional counter tube 3 as shown by the arrow (y) to detect the intensity I. As the X-ray fluorescence incident into a detector 3 is absorbed by air and steam in the path, a detector 9 for temperature T deg.K, a detector 10 for atmospheric pressure in Pmm.Hg and a detector 11 for relative humidity phi and outputs of these detectors are applied to a correction circuit 7. The correction circuit 7 performs the correction by the formula (1) where, (ρ/ρ_0) : mass absorption coefficient for X-ray fluorescence of air at 1atm, T_0 : 273 (absolute temperature of 0 deg.C), P_0 : 760mm.Hg, ρ_{0air} : air density at 1atm at 0 deg.C (1.293×10^{-3} g/cm³), l : transmission distance of X-ray, P_s : saturated steam pressure at temperature T, a : molecular weight between steam and air (0.6220), L_v : molar evaporation heat of steam (9.1171×10^3 calorie/mol), R : gas constant (1.987 calorie/ deg.K/mol), ΔT : difference of temperature T from reference temperature, $\Delta \rho$: difference of humidity rho from reference humidity, ΔP : difference of atm. P from reference atm. and a correct analysis value can be obtained irrelevant to changes in the temperature, atmospheric pressure and humidity by adding or subtracting the resultant correction value ΔI .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-61649

⑬ Int. Cl.⁴
G 01 N 23/223

識別記号 庁内整理番号
2122-2G

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月9日

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 蛍光X線分析の補正方法

⑯ 特 願 昭58-169349

⑰ 出 願 昭58(1983)9月16日

⑱ 発 明 者 松 浦 直 樹 滋賀県蒲生郡安土町下豊浦1241-32
⑲ 出 願 人 理学電機工業株式会社 高槻市赤大路町14番8号
⑳ 代 理 人 弁理士 益田 龍也

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光X線分析の補正方法

2. 特許請求の範囲

X線の照射を受けて蛍光X線を放出する試料の近傍に温度 $T(^{\circ}\text{K})$ と気圧 $P(\text{mmHg})$ 並びに相対湿度 φ の検出器を設けて検出された蛍光X線の強度 I に対し、

$$\begin{aligned} \Delta I = & -(\rho/\rho_0)_{\text{air}} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \rho_{\text{air}} \cdot I \\ & \times \left\{ -\frac{1}{T} + \frac{\varphi P_d(1-\alpha) \cdot \frac{L_v}{RT}}{1 - \varphi P_d(1-\alpha)} \right\} \Delta T \\ & + \left\{ \frac{1}{P} + \frac{\varphi P_d(1-\alpha)}{1 - \varphi P_d(1-\alpha)} \right\} \Delta P \\ & + \left\{ \frac{-\frac{P_d}{P}(1-\alpha)}{1 - \varphi P_d(1-\alpha)} \right\} \Delta \varphi \end{aligned}$$

但し、 $(\rho/\rho_0)_{\text{air}}$ は1気圧の空気の蛍光X線に対する質量吸収係数

T_0 は 273 (0°C の絶対温度)

P_0 は 760 mmHg

ρ_{air} は 0°C 、1気圧の空気密度 ($1.293 \times$

10^{-3} g/cm^3)

l は X線の通過距離

P_d は温度 T における飽和水蒸気圧

α は水蒸気と空気との分子量の比 (0.6220)

L_v は水蒸気のモル蒸発熱 ($9.1171 \times 10^4 \text{ cal/mol}$)

R は気体定数 ($1.987 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K}$)

ΔT は温度 T と基準温度との差

$\Delta \varphi$ は湿度 φ と基準湿度との差

ΔP は気圧 P と基準気圧との差

で与えられる補正を加えることを特徴とする蛍光X線分析の補正方法

3. 発明の詳細な説明

例えば紙に附着したシリコン(Si)の量、重油に含まれる硫黄(S)の量、電磁鋼板に含まれるりん(P)の量、セメント調合原料中のカルシウム(Ca)の量等を蛍光X線分析法によつて測定する場合に上述のような元素の蛍光X線が大気中を通過すると、そのときの温度、気圧、並びに湿度等によつて大気によるX線の吸収率が変化するために誤差を生ずる。本発明はこの誤差を補正して正確な分

析を行い得るようにしたものである。以下これについて詳記する。

図面は本発明の方法を実施するための非分散蛍光X線分析装置の構成を示した図で、X線管1から任意の試料2に1次X線を矢印αのように照射し、試料2から発生した各元素の蛍光線を矢印γのように比例計数管のようなX線検出器3に入射させる。この検出器3の出力を増幅器4で増幅して波高分析器5に加えることにより、検出しようとする所選の元素の特性X線を選出してスケータ6でその強度を検出する。更に補正回路7を介して上記スケータ6の出力を表示器8に加えることにより、検出しようとする元素の特性X線強度を測定するもので、試料2の近傍に温度T(°K)の検出器9と気圧P(mmHg)の検出器10および相対湿度φの検出器11を設け、アナログデジタル変換器12を介してこれらの検出器の出力を補正回路7に加えてある。すなわち試料2で発生して検出器3に入射する蛍光X線はその通路における空気および水蒸気によつて吸収を受けるが、この吸収率は源

度、気圧および湿度の変化による空気並びに水蒸気の密度によつて変化するから、これらの検出器9, 10, 11の出力に応じて、補正回路7でスケータ6の出力に補正を加えることにより、表示器8で正確な蛍光X線の強度を表示することができる。

強度 I_0 のX線が物質中を通過すると吸収を受けるから、その強度はIに減少するが、この場合

$$I = I_0 e^{-\mu x} = \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \cdot \rho_0 \cdot l \right\} \dots \dots (1)$$

但し ρ/ρ_0 はX線が通過する物質の質量吸収係数

ρ は密度

l は物質のX線通過距離

の関係が成立する。また

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \sum_i \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_i \cdot w_i \dots \dots (2)$$

$$\sum_i w_i = 1 \dots \dots (3)$$

但し $\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_i$ はi元素の質量吸収係数

w_i は各元素の含有率

であつて、X線の通過する物質を空気とし、その空気に含まれる水蒸気の分圧を P_{H_2O} mmHgとすると上記(2)式は

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_{air} + \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_{H_2O} w_{H_2O} \dots \dots (4)$$

$$\frac{\rho_{air}}{\rho_0} = \frac{1}{1+\alpha}, \quad \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_0} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \dots \dots (5)$$

但し、 α は空気1Kg中に含まれる水蒸気の量(Kg)となり、また飽和湿度と水蒸気分圧の関係式

$$\alpha = \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}}$$

但し、Pは空気および水蒸気分圧の和(全圧力)

α は水蒸気と空気の分子数の比で、0.6220

を用いて、 α を水蒸気分圧 P_{H_2O} (mmHg)で表わす

と(5)式は

$$\frac{\rho_{air}}{\rho_0} = \frac{P - P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}(\alpha + 1)}, \quad \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_0} = \frac{\alpha P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}(\alpha + 1)} \dots (6)$$

となる。かつ $P \gg P_{H_2O}$ 、 $\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_{air} \div \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_{H_2O}$ であるから前記(4)式は

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_{air} \dots \dots (7)$$

となる。更に水蒸気を含んだ空気の密度を ρ_T 、空気のみ密度を ρ_{air} とすると、

$$\rho_T = \rho_{air} \left\{ 1 - \frac{P_{H_2O}}{P} (1 + \alpha) \right\} \dots \dots (8)$$

であるから、前記(1)式はこの(8)式およびボイルシュテールの法則から

$$I = I_0 e^{-\mu x} = \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)_{air} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \rho_{0,air} \right\} \times \left\{ 1 - \frac{P_{H_2O}}{P} (1 + \alpha) \right\} \dots \dots (9)$$

但し、 $\rho_{0,air}$ は0°C、1気圧の空気密度(1.293 × 10³ g/cm³)

T_0 は0°Cの絶対温度(273°K)

P_0 は760 mmHg

となる。

空気と水蒸気との混合気体は、これを理想気体とみなすことができるから、水蒸気分圧 P_{H_2O} と相対湿度φとの間には

$$\phi = \frac{P_{H_2O}}{P_d} \dots \dots (10)$$

但し、 P_d は温度Tにおける飽和水蒸気圧の関係があり、飽和水蒸気 P_d はクラペイロントラウジウスの法則から一般的に

$$\ln P_d = - \frac{L_v}{RT} + C$$

すなわち $P_d = e^{-\frac{L_v}{RT} + C} \dots \dots (11)$

但し、 L_v はモル蒸発熱(0.1171 × 10³ カリ/モル)

R は気体定数(1.987 カロリ/モル・°K)

C は定数

として定まる。

従つて(9)式に(10)(11)式を代入すると

$$I = I_0 \cdot e^{-\left\{ \left(\frac{P}{P_0} \right)_{\text{sat}} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \rho_{\text{sat}} \cdot l \right.} \\ \left. \times \left\{ 1 - \frac{e^{-\frac{L \cdot V}{RT} + C}}{P} (1 - a) \right\} \right\}} \quad \dots\dots (12)$$

となり、この(12)式を温度 T、気圧 P および湿度 φ で偏分して X 線強度 I に対する補正量 ΔI を求めると、

$$\Delta I = - \left(\frac{P}{P_0} \right)_{\text{sat}} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \rho_{\text{sat}} \cdot l \cdot I \\ \times \left\{ - \frac{1}{T} + \frac{\frac{P}{P_0} (1-a)}{1 - \frac{P}{P_0} (1-a)} \cdot \frac{L \cdot V}{R \cdot T^2} \right\} \Delta T \\ + \left\{ \frac{1}{P} + \frac{\frac{P}{P_0} (1-a)}{1 - \frac{P}{P_0} (1-a)} \right\} \Delta P \\ + \left\{ \frac{\frac{P}{P_0} (1-a)}{1 - \frac{P}{P_0} (1-a)} \right\} \Delta \varphi \quad \dots\dots (13)$$

となる。すなわち基準温度 T、基準気圧 P および

基準湿度 φ と測定時における温度、気圧および湿度の差 ΔT、ΔP および Δφ に応じて X 線強度の測定値 I に上記(13)式で与えられる補正量 ΔI を加減することによつて試料から放出された真の蛍光 X 線強度を求めることができるものである。

例えばシリコンの Kα 線(波長 7.12 Å)を検出する場合につき、基準状態の温度 T、気圧 P および湿度 φ をそれぞれ 298°K (25°C)、760 mmHg および 60% とし、また X 線が空気中を通過する距離 l を 1.5 cm、飽和蒸気圧 P_0 を 23.76 mmHg とすると、温度の変化量 ΔT が例えば +5° の場合の補正量 ΔI は前記(13)式より 1.21% となる。また気圧の変化量 ΔP を 7.6 mmHg とすると、これに対する補正量は -1.36% となり、更に湿度の変化量 Δφ を +30% とすると、これに対する補正量は -0.49% となる。

以上詳細に説明したように本発明は、例えば図面に示したような補正回路を設けて、前記(13)式にもとづく補正を行わせることにより、試料から発生して検出器に入射する蛍光 X 線の通路における吸収率の変動を補償することができる。従つて

気温、気圧および湿度等の変化に関係なく正確な分析を行い得るものである。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法を実施する装置の一例につきその構成を示した図である。なお図において、1 は X 線管、2 は試料、3 は X 線検出器、4 は増幅器、5 は波高分析器、6 はスケーラ、7 は補正回路、8 は表示器、9 は温度検出器、10 は気圧検出器、11 は相対湿度の検出器である。

特許出願人 理学電機工業株式会社

代理人 弁理士 益田 龍也

